Recherches sur l'analyse automatique

Thèse

présentée à la Faculté de Philosophie II
de l'Université de Berne pour l'obtention du
grade de docteur

par

Albert Banderet

de Fresens (Neuchâtel)

Admise par la Faculté de Philosophie II sur la proposition de M. le Prof. Dr. R. Flatt.

Berne, le 18 février 1943.

Le Doyen:
Rudolf Signer.

Recherches sur l'analyse automatique

Thèse
présentée à la Faculté de Philosophie II
de l'Université de Berne pour l'obtention du
grade de docteur

par

Albert Banderet
de Fresens (Neuchâtel)

Admise par la Faculté de Philosophie II sur la proposition de M. le Prof. Dr. R. Flatt.

Berne, le 18 février 1943.

Le Doyen:
Rudolf Signer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Reproduction photomécanique Schüler S. A., Bienne

Le présent travail a été commencé à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse et terminé à l'Institut de Chimie de l'Université de Berne sous la direction de M. le professeur Flatt.

Je tiens à exprimer à mon maître toute ma reconnaissance pour tous les conseils qu'il m'a donnés, les encouragements et l'appui qu'il m'a toujours prodigués.

Mais j'aimerais aussi remercier tous ceux qui m'ont aidé au cours de ce travail, et tout particulièrement mon père, M. le professeur Banderet, dont les conseils m'ont été des plus utiles pour aborder toutes les questions de Physique qui ont du être résolues.

La construction des divers appareils qui sont décrits dans le présent travail a été possible grâce à l'appui des

C I B A Stiftung
J. Brodbeck-Sandreuter Stiftung
Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung
an der Bernischen Hochschule

Que tous ces donateurs veuillent trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

A mes parents

INTRODUCTION.

En analyse volumétrique, il s'agit de saisir le point d'équivalence avec une grande précision. C'est pourquoi il est avantageux d'utiliser des méthodes où le virage se reconnaît indépendamment de l'habileté personnelle de l'opérateur. On sait par exemple que l'appréciation correcte de la nuance des indicateurs demande une certaine habileté et que les résultats peuvent varier d'un observateur à l'autre.

Dans cet ordre d'idées, l'emploi des méthodes électrométriques assure un net progrès. L'opérateur n'a plus que des lectures d'échelles à faire, à la burette et à l'instrument de mesure électrique. Le facteur personnel se trouve ainsi éliminé dans une très large mesure.

On peut aller plus loin encore en faisant usage d'un appareil automatique de titrage, qui effectue l'opération d'un bout à l'autre sans intervention aucune de l'opérateur. Le rôle de ce dernier ne consiste plus qu'à la préparer et à en lire le résultat.

Cette technique permet par ailleurs de faire entrer dans le cadre des méthodes analytiques des réactions lentes puisque la présence constante de l'opérateur n'est pas nécessaire. Il s'agit en particulier des réactions au cours desquelles un précipité initialement formé doit réagir à l'état solide avec la solution mère pour atteindre, au point d'équivalence, une composition déterminée.

Chapitre I.

§ 1
Bibliographie.

Pour toutes ces raisons, plusieurs auteurs ont construit de tels appareillages basés sur des principes très différents.

Quand on utilise un changement de couleur net pour reconnaître le point d'équivalence d'une réaction, on peut se servir d'une cellule photoélectrique recevant la lumière qui a traversé le bain de titrage.

Un montage électrique, combiné avec cette cellule, commande un mécanisme qui ferme le robinet d'écoulement de la burette sitôt que la couleur du bain a changé. Smith et Sullivan utilisent pour saisir le virage l'instrument connu en T.S.F. sous le nom d'"oeil magique". *

Mais si ces procédés donnent bien le point d'équivalence, ils ne renseignent pas sur ce qui s'est passé en cours d'opération. Or on sait que l'analyse électrométrique permet non seulement de saisir la fin du titrage, mais aussi de suivre les réactions, du commencement jusqu'au delà du point d'équivalence. Il était donc indiqué de construire des appareils automatiques basés sur les principes de l'électrométrie.

Un tel dispositif a été décrit par Kordatzki et Wulff.** Dans cet appareil un mouvement d'horlogerie fait tourner

---

* Smith et Sullivan, J.Soc.chem.Ind. (Trans.Communicat. Brit.Chem.Abstr.B) 56 Trans. 1o4-1o8 mars 37, Urbana Univ. of Illinois.

** Kordatzki et Wulff, Z. analyt.Chem. 89 241.

un cylindre horizontal qui porte un papier photographique, sur lequel le spot du galvanomètre va décrire la courbe du titrage. Par la rotation du cylindre se déroule un cordeau qui retient un piston plongeur qui s'enfonce, au cours du dosage, dans une des branches d'un tube en U, contenant du mercure. Dans l'autre branche, qui constitue la burette, le mercure s'élève peu à peu et repousse la liqueur titrée qui le surmonte. Celle-ci s'écoule dans la solution à analyser. La différence de potentiel entre les électrodes de mesure et de référence est enregistrée par un galvanomètre dont le spot est projeté sur le papier photographique. Comme ce papier se meut perpendiculairement aux élongations du spot, on obtient la courbe habituelle du dosage potentiométrique. Vogels* utilise également ce cylindre enregistreur, mais il verse à intervalles réguliers une quantité connue de réactif dans le bain de titrage au moyen d'un dispositif périodique commandé par un mouvement d'horlogerie.

Jolibois et Fouretier ** enregistrent la courbe de titrage sur une plaque fixe. Ils emploient 2 galvanomètres dont les axes sont perpendiculaires. L'un des deux instruments mesure la différence de potentiel entre les électrodes, la déviation de l'autre est proportionnelle à la quantité de liqueur écoulée.

Enfin, Dubois utilise aussi le principe des 2 miroirs à axes de rotation perpendiculaires. Le faisceau lumineux tombe d'abord sur le miroir du galvanomètre et de là sur un miroir solidaire du fléau d'une balance, auquel

---

* Vogels, Bull.Acad.roy. Belgique Cl.Sci.(5) 19 452-460 1933.

** Jolibois et Fouretier, C.R. hebd.Séances Acad.Sci. 194 1072-1074.

est suspenduela burette. L'inclinaison du fléau, et par conséquent du miroir, dépend de la quantité de liqueur écoulée. *

—

§ 2
Nouveau principe d'appareil automatique.

Nous nous sommes proposés de construire un appareil enregistreur, basé sur un nouveau principe, pour faire des dosages électrométriques entièrement automatiques (fig. 1). Dans un tube vertical T contenant du mercure, se trouve un flotteur F, portant sur une tige une plaque photographique P. Le tube T communique par le bas avec le tube vertical G et avec la burette B. La colonne de mercure dans B est surmontée du réactif utilisé.

Pour effectuer un dosage, on fait couler lentement du mercure dans l'appareil par G. Le niveau du mercure monte dans le tube T et la plaque photographique s'élève. En même temps le niveau du mercure dans la burette repousse une certaine quantité de liqueur titrée dans le récipient de titrage. Les électrodes de mesure et de référence sont reliées aux bornes d'un galvanomètre, monté de façon à ce que son spot trace sur la plaque P une ligne horizontale. Sur cette plaque s'enregistre donc une courbe dont les coordonnées verticales (abscisses) sont fonction de la quantité de réactif versée et les coordonnées horizontales (ordonnées) fonction de la différence de potentiel

---

* P. Dubois, C.R. hebd. Séances Acad.Sci. 194 1162-1164.

entre les électrodes.

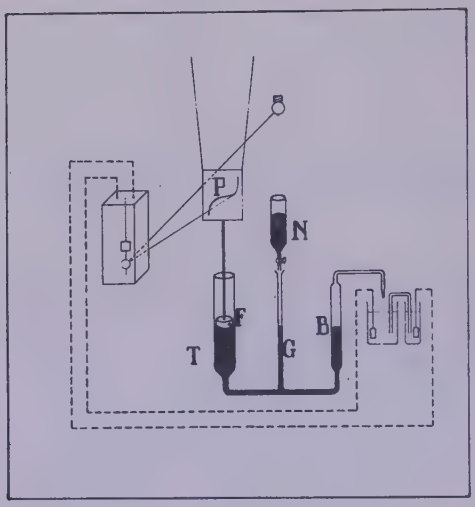


Fig. 1.

L'application de ce principe a demandé la mise au point de certains détails de construction que nous allons décrire.

—

§ 3
Partie mécanique.

Pour obtenir des courbes dont on puisse tirer des renseignements quantitatifs, il importe que la plaque P suive fidèlement les moindres variations du niveau du mercure. Par ailleurs, il faut éviter qu'elle ait du jeu dans le sens horizontal.

Le tube T a une hauteur de 25 cm, un diamètre intérieur de 4 cm. Il est de fabrication spéciale (tube K.P.G. de Schott & Gen. Jéna). Son intérieur est parfaitement cylindrique. Il est fermé par un bouchon de caoutchouc qui repose lui-même sur un support en fer rigide scellé au mur. On maintient le tube en position verticale à l'aide de 4 vis micrométriques. Le flotteur en ébonite a été usiné de manière à former piston sans aucun frottement. Nous avons constaté qu'il est avantageux de diminuer à 36 mm le diamètre de la partie du piston plongeant effectivement dans le mercure. On évite ainsi que les forces capillaires du mercure pressent le piston contre la paroi et y provoquent du frottement (voir fig. 2.I.).

Le cadre qui porte la plaque P est fait de tiges de laiton. Il est maintenu en position verticale par 2 fils de

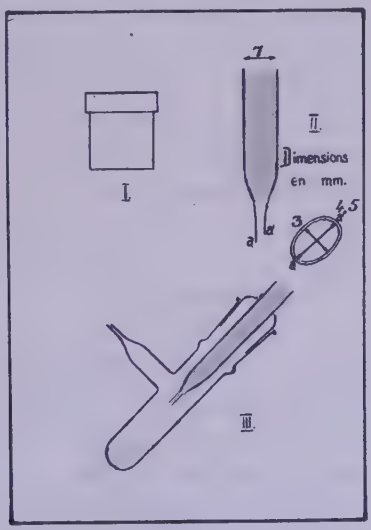


Fig. 2.

caoutchouc de très bonne qualité, longs de 2 m environ. et attachés à la hauteur du plafond à un support réglable. Pour éviter tout frottement, il faut que le cadre et les

2 fils de caoutchouc soient dans un plan vertical qui contienne l'axe du tube T.

Il est évident que tout déplacement de la plaque dans le sens horizontal doit être évité pendant le titrage. Il est en particulier nécessaire de soustraire la plaque à l'influence des courants d'air. Dans notre réalisation il en est bien ainsi, car la plaque se trouve enfermée dans une caméra (voir § 4).

La figure 3 est un cliché qui montre les oscillations du cadre provoquées intentionnellement. La régularité des oscillations sert d'ailleurs à vérifier le bon fonctionnement du système.

La burette B est également constituée par un tube de diamètre absolument constant (K.P.G.), long de 25 cm environ. Elle porte un joint normal, auquel s'adapte un tube en V qui assure l'écoulement de la liqueur titrée. Ce dernier est muni de 2 robinets latéraux R et S. Le tube qui porte le robinet S plonge dans un ballonnet b, qui contient une réserve de la liqueur titrée utilisée (voir fig. 4).

Fig. 3.

Nous avons fait de nombreux essais pour trouver une pointe d'écoulement de forme convenable. On sait qu'il faut une certaine surpression pour forcer un liquide à sortir par un tube effilé. Même à très faible vitesse, quand il n'y a pas lieu de tenir compte de la perte de charge, il faut vaincre la tension superficielle qui s'oppose à la formation des gouttes. Cette sur-

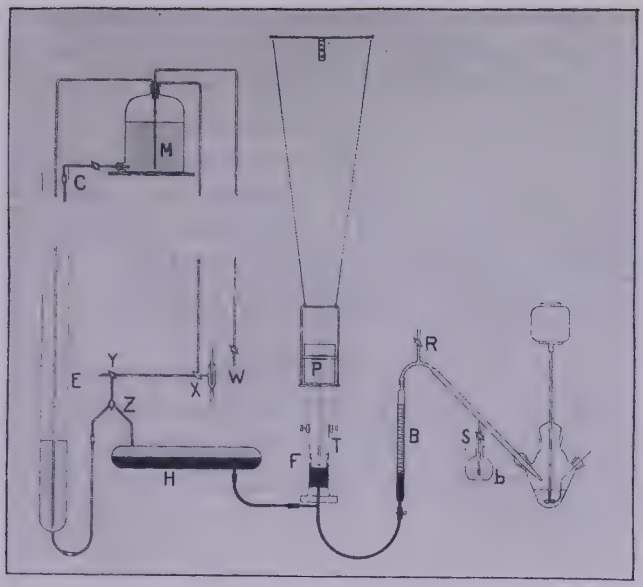


Fig. 4.

pression est évidemment particulièrement grande quand il ne reste pas de goutte résiduaire à la pointe et que la surface libre du liquide se trouve à l'intérieur du tube. En travaillant avec un tube étiré en pointe fine et coupé perpendiculairement à l'axe, nous avons observé que l'écoulement du liquide se fait par portions de 4 à 6 gouttes à la fois.

Lorsqu'on introduit du mercure par G (fig. 1), on observe que son niveau s'élève en T, mais reste constant en B jusqu'au moment où la surpression ainsi établie suffit à la formation d'une goutte. En tombant, elle laisse une

petite goutte résiduaire à laquelle correspond une surpression plus faible que celle qui a déclanché le phénomène. La gouttelette s'agrandit donc immédiatement et tombe. Ce processus se reproduit 3 ou 4 fois. Au moment où la surpression a disparu, le mercure possède une certaine énergie cinétique, qui fait monter son niveau en B au dessus de sa position d'équilibre hydrostatique. Il sort par conséquent encore une goutte ou deux de liqueur. Quand en B le niveau de mercure recommence à baisser, il fait rentrer la goutte résiduaire à l'intérieur du tube et nous ramène à l'état initial.

Ces phénomènes sont d'autant plus marqués, que la pointe est plus fine. Un gros tube d'écoulement semble donc s'imposer, mais on risque alors des rentrées d'air. En outre, les gouttes deviennent trop volumineuses pour les besoins analytiques.

Pour écarter ces difficultés, nous avons essayé d'abord d'introduire un fil de platine ou de verre dans l'orifice d'écoulement, mais sans constater d'amélioration sensible. Il n'est pas très pratique d'appuyer le bec de la burette contre la paroi humide du récipient de titrage, surtout parce que les vibrations de l'agitation risquent de provoquer une rentrée d'air. Il ne faut pas songer non plus à plonger la pointe dans le bain même, car des phénomènes de convection y font très rapidement passer le réactif, tandis que la solution à analyser monte dans le tube d'écoulement. Des essais faits avec une pointe d'écoulement en forme de U, plongée dans le bain, ont apportés de nouvelles complications.

La solution que nous avons finalement adoptée nous donne pleinement satisfaction. La liqueur s'écoule goutte à goutte par une pointe taillée en biseau et de dimensions

bien définies (voir fig. 2.II). Cette forme évite à la fois les inconvénients du tube étroit signalés plus haut et la formation de trop grosses gouttes.

Les tubes reliant les diverses parties de l'appareillage sont de section relativement forte (diamètre intérieur 7 mm) et les courbures en sont faites avec des rayons aussi grands que possible pour réduire les pertes de charge. Ceci permet d'avoir le même régime d'écoulement à toutes les vitesses utilisées. De plus, si au cours d'un essai un à-coup venait malgré tout à se produire, on aurait des oscillations de la masse de mercure et une rentrée d'air par la pointe de la burette. Comme le tube d'écoulement est également de grand diamètre, cet air remonte jusqu'au sommet du tube en V et signale par sa présence toute irrégularité de marche.

Au début nous introduisions le mercure se trouvant dans le réservoir N (fig. 1), par G en réglant le débit par un tube de caoutchouc serré par une pince à vis. A condition de placer le mercure dans un réservoir de gros diamètre à une grande hauteur au dessus de la pince de réglage, on peut avoir une pression de mercure sensiblement constante et un écoulement régulier. Il n'est toutefois guère possible de réaliser ainsi des écoulements de mercure extrêmement lents. Même au cours d'essais relativement rapides, il arrive assez souvent que le mercure s'arrête de couler pendant l'opération sans qu'il soit toujours facile d'en préciser la raison. Enfin on aimerait bien supprimer, à la fin de chaque opération, le transvasement de quantités de mercure importantes.

Nous avons donc construit un nouveau système, dans lequel le mouvement du mercure est commandé par un écoulement d'eau. Sur la fig. 4 on voit à gauche tout le dispositif qui remplace maintenant le tube G et le réservoir N de

la fig. 1. Le tube T communique par le bas avec un gros tube H de 45 cm de long et 5 cm de diamètre, dont l'axe est horizontal. Quand le piston flotteur F est au milieu de sa course, le tube H est rempli de mercure exactement à moitié. La différence des niveaux extrêmes du mercure dans H est de l'ordre de 6 mm. On calcule que dans ces conditions la surface libre du mercure est constante à moins de 1 % près. Il en résulte, que l'abaissement de cette surface est pratiquement proportionnel à l'élévation du piston F dans T.

La partie supérieure du tube H est remplie d'eau et communique par un tube en col de cygne avec le bas d'un tube de verre E de 5 cm de diamètre et de 180 cm de hauteur, dans lequel on fait couler de l'eau pour faire monter le niveau du mercure en T et B. Le déplacement du piston F est donc proportionnel à la quantité d'eau introduite dans E à moins de 1 % près.

Pour introduire l'eau en E avec une régularité suffisante, on se sert du vase de Mariotte M, portant la tuyauterie nécessaire à faire repasser l'eau de E en M. La vitesse d'écoulement est imposée par la section du tube interchangeable C. On possède un jeu de tubes qui englobe une marge allant de 1/4 d'heure à 70 heures. A titre exceptionnel, nous avons fait des essais de contrôle durant 7, et même 9 jours.

Nous avons fait quelques essais et constaté que l'espace parcouru par la plaque est suffisamment proportionnel au temps (voir fig. 5).

Il est essentiel de connaître exactement le rapport entre le déplacement de la plaque et la quantité de liqueur écoulée. Pour l'étudier nous avons fait une série d'essais, en utilisant la technique suivante:

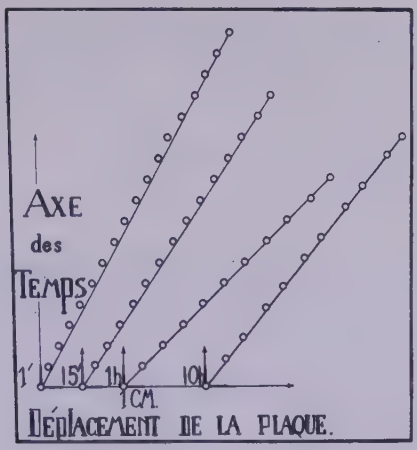


Fig. 5.

On met l'appareil en marche, la burette étant remplie d'eau ou d'une solution quelconque. On recueille le liquide écoulé dans des récipients tarés. Au moment où l'on change de récipient, on allume un instant la lampe du galvanomètre et marque ainsi un point sur la plaque P. Le cliché obtenu porte une série de points, auxquels correspondent les quantités de liquide écoulées et pesées.

Le tableau suivant donne un exemple d'un tel contrôle pour une opération qui a duré 17 minutes.

Poids du liquide sorti ($AgNO_3$ n/10) a	Déplacement du piston lu au cliché b	Rapport $\frac{a}{b}$
0,99 g	0,93 cm	1,064
1,55	1,44	1,076
2,75	2,52	1,091
3,95	3,60	1,097
5,15	4,69	1,099
6,90	6,30	1,090
8,21	7,43	1,106
9,39	8,54	1,093

En tenant compte de la densité du liquide (d = 1,010 dans cet exemple), on peut calculer le rapport entre le volume écoulé et le déplacement de la plaque, soit

$$r = \frac{9,39}{1,010 \cdot 8,54} = 1,087$$

Pour les burettes K.P.G. la section intérieure est telle que l'écoulement de 1 cm^3 de liquide abaisse le niveau de celui-ci dans la burette de 1 cm. Pour le cas de l'équilibre hydrostatique entre les niveaux en B et T, on peut calculer ce facteur. Prenant 1 pour la densité du liquide et 13,6 pour celle du mercure, et admettant que la burette soit absoluement verticale, on trouve

$$r' = 1,080$$

La différence entre r et r' s'explique par le fait que la burette K.P.G. est calibrée pour l'écoulement ("Ausguss"). Sa section est donc un peu supérieure à 1 cm^2.

On a également fait une série d'essais pour s'assurer que r est bien indépendant de la vitesse d'écoulement. Il a fallu refaire l'opération indiquée à plusieurs vitesses. Pour les essais les plus lents, on a réussi à éviter l'évaporation du liquide écoulé, en utilisant des récipients tarés de forme spéciale (fig. 2.III).

Le tableau ci-joint montre les résultats obtenus.

Il ne faut pas s'étonner que les valeurs de r s'écartent nettement de part et d'autre de la moyenne.

1.) Les lectures sur la plaque sont exprimées en dixième de mm. En fait, elles ne sont pas plus exactes que $\pm$ 0,2 mm.

Tableau des valeurs de r.

Abscisses en cm	Vitesse de l'opération (par 1o cm)			
	1/4 h	3 h	16 h	5 jours
o,36	o,714			
,62		o,869		
,83			o,925	
,88	o,878			
,98				o,825
1,21		o,925		
,4o	o,922			
,67				o,9o4
,82			o,951	
,87		o,93o		
,96	o,963			
2,52	o,954	o,949		
,64				o,945
,88			o,968	
3,o7	o,976			
,18		o,959		
,44				o,942
,65	o,967			
,83		o,972		
4,o1			o,978	
,18	o,976			
,5o		o,976		
,57				o,965
,75	o,979			
5,o7			o,978	
,16		o,974		
,3o	o,979			
,43				o,97o
,83		o,972		
,85	o,987			
6,o8			o,984	
,43	o,988			
,51		o,98o		
,59				o,967
7,oo	o,984			
,19			o,986	
,2o		o,977		
,45				o,975
,58	o,986			
,89		o,98o		

2.) Les pesées se font à une précision bien supérieure, mais la quantité de liquide sortie de la burette et restée suspendue à la pointe, échappe à la pesée. Cette quantité peut varier entre 0 et le poids d'une goutte, soit o,o56 g.

3.) Au tableau on voit que les valeurs de r correspondant aux petites abscisses sont bien inférieures à celles des abscisses plus grandes. La différence dépasse de beaucoup ce que les causes d'erreurs mentionnées en 1) et 2) faisaient prévoir. Nous avons décrit le rôle de la tension superficielle dans la formation des gouttes. Il faut que le mercure établisse d'abord une certaine surpression p, avant que l'écoulement de la liqueur titrée ne commence. Le cadre est donc en avance sur l'écoulement de la liqueur, et toutes les abscisses devraient être diminuées de p. Mais la valeur de p varie d'un essai à l'autre, ce qui ne permet pas d'effectuer cette correction.

Etant donné l'incertitude qui règne sur la valeur de r aux petites abscisses, il est recommandable de choisir des conditions telles que le volume de réactif nécessaire soit supérieur à 3 cm^3.

Au delà de ce volume on peut, avec une précision satisfaisante, calculer avec une valeur constante de r.

Comme nous nous proposions dès le début de faire des essais de longue durée, nous avons toujours titré en récipients fermés pour éviter l'évaporation de la liqueur titrée à la surface de la petite goutte demeurée à la pointe de la burette. Le récipient L (voir fig. 4) a une forme conique, ce qui permet de varier le volume du bain de 2o à 2oo cm^3 environ. L'agitateur passe par

le col du ballon. 3 tubulures latérales reçoivent respectivement le tube d'écoulement de la burette, l'électrode de mesure, le siphon électrolytique menant à l'électrode de référence. Une quatrième sert d'ouverture de charge. Nous avons fait construire un ballon spécial dont l'une des tubulures latérales était assez vaste pour recevoir une électrode de verre de 3 cm de diamètre. Toutes ces pièces tiennent dans leur logement au moyen de joints rodés.

—

§ 4
Dispositif optique.

Le montage optique sert à former sur la plaque photographique P le spot d'un galvanomètre. Celui-ci est du type suspendu. Il est fixé au mur par l'intermédiaire d'une charnière, dont l'ouverture est commandée par une vis micrométrique. Les axes de la charnière et du galvanomètre sont très voisins de sorte qu'on peut en ouvrant plus ou moins la charnière, déplacer le spot sur la plaque P, sans déranger la mise au point optique ou la position du cadre mobile du galvanomètre entre les pôles de l'aimant.

La lumière est fournie par une ampoule de projection de 6 volts à filament très court placée au dessus de l'appareil. Le rayon lumineux traverse un diaphragme, puis est réfléchi par un miroir métallique en acier inoxydable.

Il rencontre alors successivement une lentille L, le miroir du galvanomètre, la lentille L et forme l'image du filament sur la plaque P. L'ouverture du diaphragme est choisie conformément à la durée du dosage.

Pour ne pas devoir maintenir le laboratoire dans l'obscurité pendant les expériences, on a enfermé la plaque dans une caméra en bois en forme d'appareil photographique. A la place de l'objectif se trouve la lentille L. Le rayon lumineux rencontre le diaphragme à son entrée dans la boite et le miroir métallique à l'intérieur de celle-ci (voir fig. 6). Sur la face opposée à la lentille L se

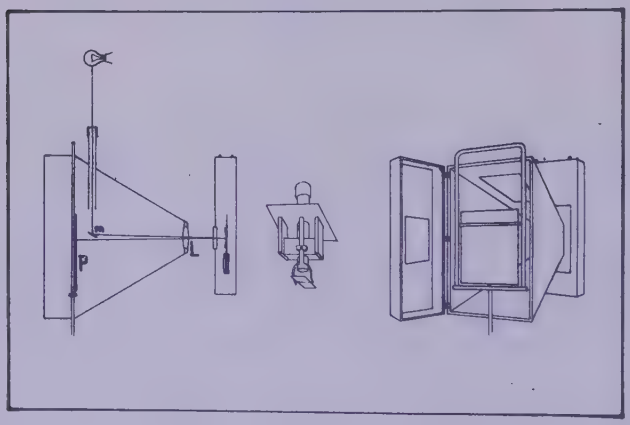


Fig. 6.

trouve une porte qui reste fermée durant l'opération. Des trous assez larges assurent un passage sans frottement aux tiges du cadre. La caméra est fixée au mur et sa parfaite adaption à la position du cadre peut être réalisé au moyen d'un jeu de vis.

—

§ 5
Instruments électriques.

Potentiomètre.

Il est essentiel, pour un appareil automatique de ce genre, d'enregistrer les potentiels sans recourir à la méthode de zéro de Poggendorff. Nous examinerons successivement différents montages pour les mesures de potentiels, puis ceux qui conviennent à la mesure des résistances électriques.

Fig. 7.

Dosage des halogènes par $AgNO_3$.

a) L'iodure est titré en absence de Br' et Cl'; après le virage on a introduit le bromure et titré. Ce virage dépassé, on a ajouté le chlorure qui a été titré à son tour. Durée: 1 heure.

b) La solution contenant dès le début J', Br' et Cl' est titrée en 1 heure.

c) Titrage comme b, mais en 9 heures.

Au début nous avons adopté le montage le plus simple, déjà employé d'ailleurs dans l'automate de Jolibois et Fouretier, qui consiste à brancher les deux électrodes directement aux bornes d'un galvanomètre monté, en série, avec une résistance variable. Celle-ci permet de choisir, dans chaque cas, la variation la plus favorable des élongations du spot. Le cliché 7 représente une série de dosages ainsi obtenus.

Mais ce montage exige des électrodes impolarisables. Par exemple on ne peut pas utiliser l'électrode de verre. Par ailleurs, pour des dosages de longue durée, les quantités d'électricité, qui traversent le bain, ne sont plus négligeables. L'exemple suivant correspond à des conditions dans lesquelles on a effectivement travaillé:

Titrons 5 cm^3 $AgNO_3$ n/10 dilués à 100 cm^3 par une solution de NaCl n/10. La résistance totale R du circuit se compose de la résistance du galvanomètre (500 ohms) et de la résistance de règlage (100'000 ohms). La résistance du bain est considérée comme négligeable.

L'électrode de référence est une électrode d'argent plongée dans 30 cm^3 d'une solution de nitrate de potassium saturée de chlorure d'argent. Le potentiel initial est donc

$$E = 0{,}156 \text{ volt.}$$

La quantité d'électricité qui traverse le bain pendant un temps t est

$$\int_0^t i.dt = \int_0^t \frac{e}{R}.dt$$

Pour un dosage durant 6o heures cette quantité, évaluée depuis le début du titrage jusqu'au point d'équivalence, est sensiblement égale à

$$\frac{E.t}{R} = 0{,}34 \text{ cb}$$

Il se forme donc par électrolyse, dans l'électrode de référence,

$$3{,}5.10^{-6} \text{ équiv.-gr. } Ag^{\cdot}$$

ce qui fait passer dans celle-ci la concentration du cation $Ag^{\cdot}$ de

$$10^{-5} \quad \text{à} \quad 10^{-3}$$

environ.

Cet exemple démontre nettement qu'il faut mesurer le potentiel de la cellule sans qu'il y passe un courant appréciable. C'est ce que permettent les voltmètres à tube.

Un tel instrument construit sans précautions particulières, a un courant grille de l'ordre de grandeur de 10^{-8} A. Nous avons vérifié cette valeur pour notre instrument par la méthode de von Ardenne.*

---

* von Ardenne, Jahrbuch drahtl. Telegr. & Teleph. 29 88 (1927).

Nous avons fait quelques essais au moyen d'un tel appareil construit sur le principe du potentiomètre de Berl, Herbert & Wahlig *. Il apparut rapidement que les batteries de petits accumulateurs ou de piles sèches utilisées pour fournir la tension anodique nécessaire ne pouvaient pas maintenir un potentiel suffisamment constant pendant les essais de longue durée. Nous avons fait ensuite usage de batteries de grande capacite et également expérimenté différents systèmes qui redressent et stabilisent le courant du secteur.

On s'est aperçu que la tension anodique devait être stabilisée beaucoup plus soigneusement que le courant de chauffage. Il fallut donc, avant tout, chercher une source de tension anodique donnant un potentiel pratiquement invariable. Nous disposons maintenant d'appareils permettant d'alimenter avec le réseau les circuits de chauffage et d'anode du potentiomètre. La stabilité de la source de tension anodique est supérieure à celle de la source de chauffage. Il est dès lors indiqué de prendre le courant de compensation à la source "Anode", plutôt qu'à la source "Chauffage", comme le font les auteurs cités (voir fig. 8.I). Le potentiomètre est monté avec un tube Philips B 4o9 ou Telefunken RE 134. Nous en avons contrôlé les caractéristiques pour des tensions anodiques de 76 - 8o volts et constaté leur linéarité. Le microampèremètre (Sigogne & Cie., Paris, type AP 2) a été contrôlé par comparaison avec un instrument de la maison Trüb, Täuber & Cie. muni d'un certificat d'étalonnage.

Parallèlement au microampèremètre est branché le galva-

---

* Berl, Herbert & Wahlig, Die Chemische Fabrik 45 445 (193o); 46 458 (193o).

nomètre de notre automate, type d'Arsonval(Chauvin et Arnoux, Paris: série A). Il est monté en série avec une résistance variable. La sensibilité de cet instrument, réglable au moyen de cette résistance, peut largement satisfaire à toutes les exigences qui se sont présentées jusqu'ici.

Il importe de connaître les limites de fidélité du galvanomètre. On constate d'une part que le spot peut subir une déviation de courte durée égale à la moitié de la largeur de la plaque P sans déplacement sensible du point de zéro. Mais si on maintient une telle déviation pendant une longue durée, on constate que le point de zéro a été déplacé à la suite d'une déformation irréversible de la suspension du cadre. C'est seulement pour des déviations de l'ordre de 5 mm que ce phénomène reste dans des limites admissibles. C'est pourquoi nous avons réglé, dans de nombreux cas, la sensibilité du galvanomètre de manière à ne pas dépasser cette limite. Les courbes ainsi obtenues sont par conséquent peu étendues en ordonnées, ce qui, toutefois, ne présente pas d'inconvénient grave pour la lecture des points d'inflexion. On peut toujours choisir une unité d'ordonnée plus grande en diminuant la résistance en série avec le galvanomètre. Les points d'inflexion restent marqués à leur abscisse pour autant que la déformation irréversible soit linéaire. Mais il n'est plus tout à fait ainsi avec les élongations trop grandes. Les courbes ainsi obtenues ne coincident pas avec celles que prévoit la théorie.

—

§ 6

Sources d'alimentation du potentiomètre.

Le potentiomètre décrit au § 5 exige 3 sources de courant, à savoir 80 à 100 volts pour la tension anodique, 4 volts pour le chauffage et 2 volts pour donner à la grille un potentiel négatif par rapport au filament.

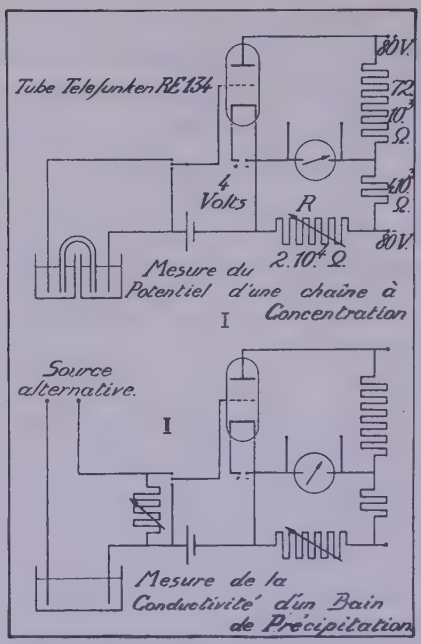


Fig. 8.

La polarisation négative de la grille est obtenue au moyen d'un accumulateur au plomb (2 volts, 30 ampère-heures). Il est relié en permanence à un voltmètre. On a pu constater que, sitôt la surtension de charge éliminée, le voltage se maintient constant à moins de 10 millivolts près pendant plus de 2 semaines. Cette source ne nous a jamais causé de difficultés.

On a vu que les piles sèches ou les batteries de petits accumulateurs employées en son temps en T.S.F. ne donnent pas une tension assez constante pendant plusieurs heures. Nous avons utilisé une batterie d'accumulateurs d'automobiles de 45 ampère-heures de capacité et de 78 volts (13 blocs de 6 volts chacun). Pour caractériser cette source dans les conditions mêmes où elle est destinée à travailler, on a fait le contrôle suivant:

Nous enregistrons dans notre appareil automatique l'intensité du courant anodique en fonction du temps. Pour commencer, on fait fonctionner les parties mécanique et optique de l'automate, le galvanomètre étant hors circuit. On obtient ainsi un trait vertical comme axe des abscisses sur la plaque photographique. Ensuite on rebranche le galvanomètre et en fait passer par le micro-ampèremètre successivement des courants de

0,00 0,04 0,08 0,12 0,16 0,20.

milliampères en règlant la résistance variable R (voir fig. 8). On photographie à une abscisse quelconque les positions correspondantes du spot (échelle des ordonnées). Pendant 16 heures, on fait fonctionner l'automate, le potentiomètre étant alimenté par la batterie d'accumulateurs à examiner. Un accumulateur de 4 volts sert au chauffage. Si toutes les sources de courant se maintiennent à un potentiel constant, le spot trace sur la plaque photographique une droite parallèle à l'axe des abscisses.

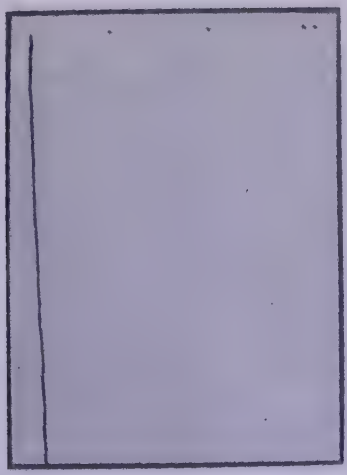


Fig. 9.

On voit sur la figure 9 qu'on a obtenu effectivement une droite, mais elle n'est pas tout à fait parallèle à l'axe des abscisses.

On sait que l'emploi d'une batterie d'accumulateurs pour des essais de longue durée présente de multiples inconvénients. En particulier, il peut arriver que le potentiel d'un de ces éléments s effondre assez brusquement. La courbe présente alors une irrégularité ressemblant au saut de potentiel d un titrage. La figure lo en donne un exemple.

Il s'imposait donc de remplacer la batterie d'accumulateurs par un redresseur branché sur le réseau.

Nous avons donc essayé un tel dispositif pouvant fournir 3o milliampères sous 12o volts. On a constaté que ce système devait être complété par un dispositif de stabilisation pour amortir les variations de la tension du secteur qui atteignent $\pm$ 5 %.

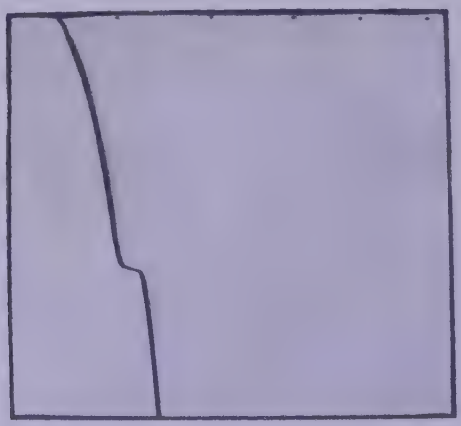
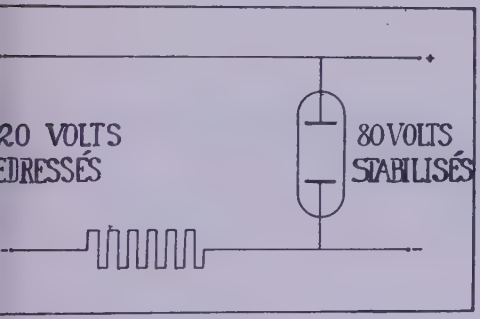
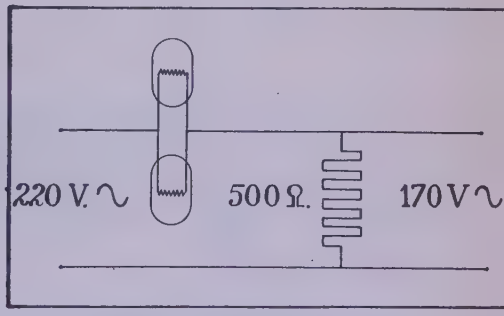


Fig. lo.

Nous avons essayé des appareils de stabilisation dont le principe consiste à utiliser des transformateurs dont l'âme est magnétique aussi saturée que possible. Une variation limitée de l'amplitude du courant primaire ne modifie guère celle de l'induction de l'âme et le courant secondaire n'est par conséquent pas notablement modifié .

Les essais faits avec ces appareils (Fixvolter, Isovolt) ont été décevants.





Lampe Stabilovolt Lampe Fer-Hydrogène

Fig. 11.

Un autre principe de stabilisation est celui des lampes "Fer-Hydrogène" (voir fig. 11). On trouve dans les catalogues du commerce des types dont la caractéristique présente, dans certains intervalles de voltage, une pente pratiquement nulle. Les résultats obtenus avec ces lampes n'ont pas été aussi brillants qu'on pouvait l'espérer. Les exigences de notre appareillage dépassent sensiblement le degré de stabilisation que peuvent réaliser les lampes Fer-Hydrogène.

Depuis quelques années, on trouve sur le marché des lampes

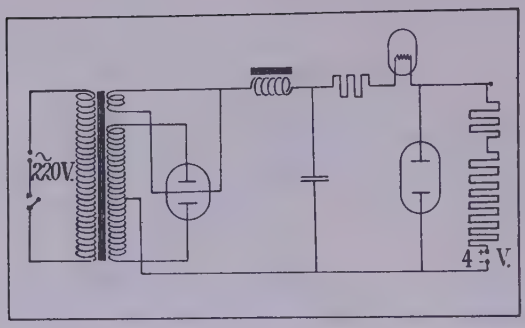


Fig. 12.

de stabilisation pour courant continu qui peuvent maintenir entre leurs bornes un potentiel pratiquement constant quand le potentiel d'alimentation varie entre certaines limites. * Le schéma de montage est représenté dans la figure 11.

Nous avons stabilisé le courant sortant du redresseur au moyen d'une petite lampe Stabilovolt 75/15/II accouplée à une résistance bobinée de 3000 ohms. Le cliché 13 a été obtenu en prenant cette source ainsi stabilisée pour potentiel anodique et un accumulateur pour le chauffage. On voit que le trait obtenu est régulier, mais encore légèrement incliné sur l'axe des abscisses. Admettant que ce défaut provenait de l'accumulateur de chauffage, nous l'avons remplacé par un groupe transformateur redresseur alimenté par le secteur. Le cliché 14 a été pris avec ce groupe, la tension anodique étant fournie par la grande

---

* Une brochure: Stabilisierte Stromquelle, éditée par la Stabilovolt G.m.b.H. expose la théorie de la lampe.

Fig. 13.

batterie d'accumulateurs. On voit que l'allure générale de la courbe est bien parallèle à l'axe des abscisses, mais que des irrégularités inadmissibles provenant du réseau apparaissent encore. Il faut donc introduire au chauffage également un dispositif de stabilisation.

A notre demande, M. Gautschi a établi un projet de groupe redresseur-stabilisateur (voir fig. 12 .) qui a été exécuté par la maison "Elektrizität A.-G. Bern". Le cliché 15 a été fait en utilisant cette source pour le chauffage et le redresseur stabilisé par la lampe stabilovolt pour l'anode. On voit que le tracé et l'axe des abscisses sont bien parallèles. Toutefois, au lieu d'un trait, on obtient 3 séries de points alignés. Nous avons essayé, sans y arriver du reste, de corriger ce

défaut par les moyens dont nous disposions. Il est facile de suivre la courbe de titrage exacte en ne considérant qu'une seule des séries de points. On verra donc dans de nombreux clichés que nous donnerons plus loin, des courbes qui portent cette irrégularité, mais sur lesquelles la position du point d'équivalence peut être établie avec précision.

Nous avons constaté que cette particularité disparaît presque complétement avec le temps .

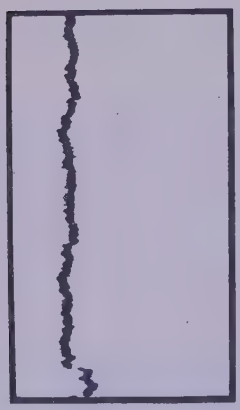


Fig. 14.

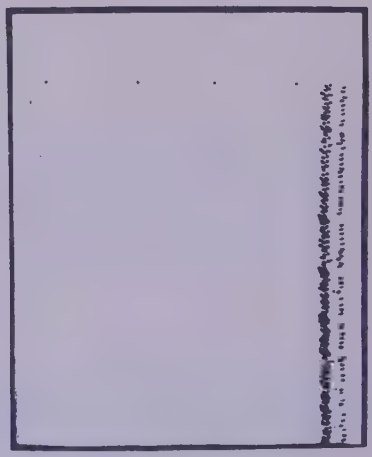


Fig. 15.

Ce phénomène a été étudié de plus près.

On remarque qu'il n'apparaît que quand on alimente l'anode du potentiomètre avec l'ensemble redresseur-stabilisateur décrit à la page 25. En remplaçant le redresseur par une batterie d'accumulateur de 150 volts, tout en gardant la lampe Stabilovolt en circuit, nous avons obtenu le cliché 16 (Chauffage par accumulateur), qui présente de nouveau des séries de points alignés. Il en résulte que ce phénomène provient de la lampe utilisée (Stabilovolt 75/15/II). Une

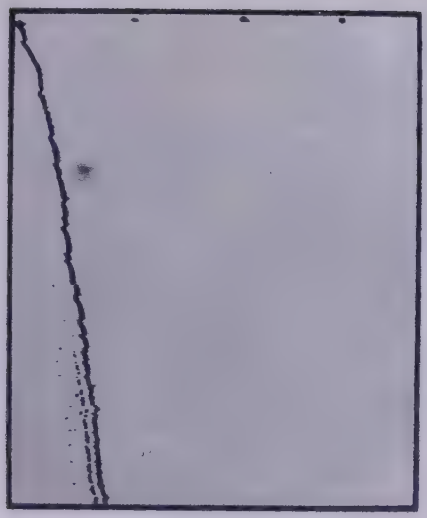


Fig. 16.

autre lampe du même type a donné les mêmes résultats. En travaillant avec l'appareil de la Elektrizität A.-G. décrit ci-dessus, sur lequel on a prélevé la tension anodique, on obtient un cliché qui présente encore des séries de points alignés (fig. 17).

Nous avons eu l'occasion de faire quelques essais avec un redresseur combiné à une lampe stabilisatrice Stabilovolt 150/200. Le cliché correspondant (fig. 18) marque un net progrès.

Remarquons que cette dernière lampe porte 3 électrodes, alors que les lampes évoquées précédemment n'en ont que deux. Il se peut qu'il faille attribuer cette supériorité au plus grand nombre d'électrodes.

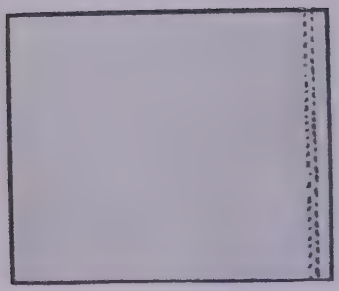


Fig. 17.

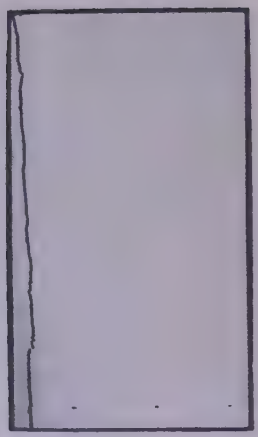


Fig. 18.

Dans les circonstances actuelles, il nous a été impossible de nous procurer une telle lampe pour notre appareil.

—

§ 7
Appareillage de conductométrie.

On sait que le potentiomètre à tube se prête aussi au titrage conductométrique par lecture directe. La figure 8.II représente le montage.

Comme nous devons utiliser dans notre appareil un montage à lecture directe, il faut disposer pour cela d'une source de courant alternatif, ayant une résistance intérieure

complexe faible et fournissant un potentiel stable.

Un petit transformateur branché sur le réseau et fournissant 8, 12 ou 2o volts donne de bons résultats. Il est toujours avantageux de stabiliser le courant primaire au moyen d'une lampe Fer-Hydrogène. Nous nous servons de deux lampes Philips 192o, placées en parallèle et nous montons en parallèle du transformateur une résistance de 5oo ohms environ.

Mais nous nous limitons ainsi à la fréquence 5o, celle du réseau urbain. Il peut arriver que l'emploi de fréquences plus élevées mène à des résultats plus intéressants. Nous avons construit un oscillateur qui nous donne un courant alternatif de 2loo Hertz sous 12 volts. Dans ces conditions, sa résistance complexe est de l'ordre d'un millier d'ohms.

—

§ 8
Réglage et mise au point de l'appareil.

Pour mettre l'appareil décrit au § 3 en état de marche, on retire d'abord le flotteur F du tube T et introduit par T la quantité de mercure nécessaire à remplir toutes les conduites entièrement et les tubes T, B et H à moitié. On remplit E d'eau. A l'aide des robinets U, X et Y et de la trompe W, on remplace l'air contenu dans la partie supérieure de H par de l'eau.

Ce n'est qu'à ce moment qu'on peut fixer le tube H à sa hauteur définitive. Il faut que le piston F se trouve au début de sa course lorsqu'en E le niveau de l'eau n'est qu'à quelques cm du fond.

On retire le récipient L et plonge l'extrémité du tube d'écoulement dans une capsule contenant, comme le ballonnet b, la liqueur titrée. On ouvre S et, en aspirant par R, on remplit la burette. Après avoir fermé R et S, on remet le récipient L en place. L'appareil est maintenant en état de marche.

La plupart des réactifs utilisés supportent sans altération le contact du mercure. Mais le nitrate d'argent et le permanganate font exception. Nous avons protégé ces solutions en les séparant du mercure par une couche de 1 ou 2 cm de chlorobenzène. Ce procédé nous a donné entière satisfaction.

—

§ 9
Mode opératoire.

Pour effectuer une analyse, on commence par mettre en marche le potentiomètre. Si le dosage doit durer moins de 3 heures, nous nous servons généralement d'accumulateurs au chauffage et à la tension anodique. Pour des opérations de durée supérieure, nous préférons utiliser les redresseurs stabilisés décrit au § 6.

On serre la pince à vis V; de cette manière on peut toucher au cadre sans risquer de provoquer un écoulement de liqueur titrée et une rentrée d'air. A la place de la plaque photographique P, on met d'abord une plaque de verre dépoli. On vérifie ainsi que le point de zéro du galvanomètre est à peu près au milieu de la plaque ou, au besoin on l'y ramène au moyen de la charnière. On règle maintenant la

résistance en série avec le galvanomètre pour obtenir la sensibilité convenable. L'échelle des ordonnées est ainsi déterminée. Le verre dépoli est remplacé par une plaque ou un papier photographique et la caméra refermée

En ouvrant le robinet S, on permet à la liqueur titrée contenue dans le ballonnet b de s'écouler lentement par le bec de la burette. On peut alors desserrer V sans craindre de rentrée d'air. S étant refermé, la plaque P se trouve à sa position de départ. Le récipient L est rincé au moyen d'un jeu de siphon, puis on y introduit la solution à analyser. On imprime sur la plaque le zéro du galvanomètre hors circuit, puis le zéro du potentiomètre, c'est à dire la position du galvanomètre qui correspond au courant anodique obtenu en mettant la cellule de titrage hors circuit, Le potentiel de la grille est alors seulement celui que fournit l'accumulateur de polarisation. Ces deux points définissent l'abscisse de départ.

On remet la cellule de titrage dans le circuit grille. On rallume l'éclairage du galvanomètre et fait couler l'eau en E: l'opération est maintenant commencée et n'exige plus aucune surveillance.

Quand l'opération est terminée, on éteint l'éclairage du galvanomètre.

A titre de vérification, on marque à nouveau les zéros du galvanomètre et du potentiomètre. Après avoir ouvert le robinet S, on aspire en M l'eau contenue dans E. Le niveau de mercure baisse en T et B et la burette se remplit de nouveau. Le courant de liqueur titrée qui va de b en L empêche l'air de pénétrer dans la burette.

On coupe de nouveau la communication entre B et T par la

pince V. A une abscisse quelconque, on enregistre une échelle d'ordonnées en notant les valeurs correspondantes lues sur le microampèremètre. Pour terminer, on trace l'axe des abscisses, le galvanomètre étant hors circuit.

Nous avons décrit la manière d'enregistrer une seule courbe. Il est très facile d'en enregistrer plusieurs sur la même plaque. Nous considérons cette propriété comme un des plus grands avantages de notre appareil automatique. Au chapitre II nous en présenterons quelques exemples. Les manipulations sont du resteexactement les mêmes. Si on veut éviter de superposer les différentes courbes, il suffit de faire tourner entre chaque essai le galvanomètre autour de l'axe de la charnière.

Chapitre II.

Analyses exécutées avec l'appareil automatique.

A l'aide de notre appareil automatique nous avons fait un grand nombre de titrages, tout d'abord pour en vérifier le fonctionnement, et ensuite pour voir quels services il peut rendre à la recherche.

Tous les essais ont été faits avec une électrode de référence constituée par une lame d'argent couverte de chlorure d'argent par électrolyse et plongeant dans une solution de nitrate de potassium n/2. Celle-ci communique avec la solution à analyser au moyen d'un siphon électrolytique 35 G4 de Schott et Gen. Jéna. rempli d'une solution de nitrate de potassium n/2 contenant 2% de gélatine pour éviter les courants de convection.

—

§ 1o
Acidimétrie.

A. Potentiométrie.

Pour le dosage potentiométrique des acides forts, on se sert couramment de l'électrode à quinhydrone, mais on sait que son potentiel ne suit la formule de Nernst que jusqu'au pH 8 environ. Au delà apparaissent des complications sur lesquelles le cliché 19 apporte quelques éclaircissements.

La courbe a représente le titrage de 2o cm^3 de HCl 0,1090-n. par la soude 0,4012-n. exempte de carbonate, effectué en 17 minutes.

Fig. 19.

Abscisse du point d'inflexion 5,08 cm.
Facteur r de la burette 1,087.
La quantité de soude nécessaire à atteindre le virage est donc 2,21 cm^3 NaOH n/1.
Cette même quantité calculée d'après les titres est 2,18 cm^3 NaOH.

Ce dosage a été trop rapide, ce que prouvent les irrégularités de la courbe peu avant le virage.

Du côté alcalin, on constate une déformation continue de la courbe que nous devons attribuer au fait qu'à ce moment, l'hydroquinone est en grande partie transformée en anion. La courbe b a été obtenue en effectuant le même dosage en 15 heures. L'abscisse du virage se trouve à 5,03 cm, ce qui correspond à

2,19 cm^3 de soude n/1.

On voit surtout qu'après le virage, la courbe passe par une valeur extrême, puis retourne à une position qui devrait correspondre à une faible alcalinité. Nous nous expliquons cette allure inattendue de la courbe par l'oxydation à l'air de la quinhydrone en milieu alcalin.

L'enregistrement 2o a été obtenu en dosant l'acide phosphorique par la même soude.

Courbe a; durée 17 minutes.

40 cm^3 de H_3PO_4 0,02837-m. ont été employés, soit 1,135 milli-

mol d'acide phosphorique.

1er virage: 2,66 cm, soit

2,66.1,087.0,4012 = 1,161 millimol H_3PO_4.

2me virage: 5,33 cm, soit

1,163 millimol H_3PO_4.

Fig. 2o.

Courbe b;durée 18 heures.

On a employé la même quantité d'acide phosphorique

1er virage : 2,65 cm, soit 1,157 millimol,
2me virage : 5,44 cm, soit 1,188 millimol.

La courbe montre du côté alcalin la même anomalie que nous

avons déjà signalée pour le dosage précédent.

L'électrode à quinhydrone étant inemployable en milieu alcalin, il nous a semblé intéressant de faire quelques essais avec l'électrode d'antimoine. Celle que nous avons utilisée était simplement constituée par une tige d'antimoine plongeant dans la solution à analyser.

Fig. 21.

L'enregistrement 21 donne des courbes de titrages effectuées avec les mêmes quantités d'acide chlorhydrique et phosphorique que dans les essais précédents.

Les virages suivants ont été lus:

a)	HCl	17 minutes	5,13 cm
b)	HCl	12 heures	4,83 cm
d)	H_3PO_4	17 minutes	2,73 cm
			5,4o cm
c)	H_3PO_4	11 heures	2,63 cm
			5,3o cm

L'électrode de verre qui ne réagit pas avec les bains de titrage est plus indiquée pour les opérations de longue durée. Notre potentiomètre exige une électrode de faible résistance. Elle ne doit pas non plus se polariser sous l'influence d'un courant de 10^{-8} ampères. Nous nous sommes servis de l'électrode de verre No. N 231 de Schott et Gen. Jéna.

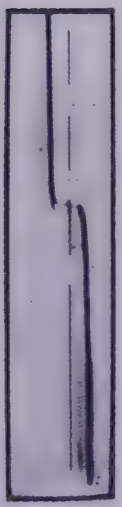


Fig. 22.

L'enregistrement 22 représente 3 dosages d'acide chlorhydrique faits en 14 minutes, 2 et 15 heures. Les courbes se superposent bien et ne montrent aucune irrégularité d'allure. Les 3 virages sont à 4,9o cm du départ, ce qui correspond à 18,42 millimols de NaOH. Par les facteurs des solutions on avait prévu

18,64.

Facteur de la burette

r = o,99

Titre de la soude

o,3834-n.

Titre de l'acide

o,1243-n.

L'électrode de verre possède en outre le précieux avantage d'être insensible aux oxydants ou aux réducteurs qui peuvent se trouver dans la solution à analyser.

Flatt et Hess * ont montré, que l'action de la potasse sur

---

* Flatt et Hess, Helv. Chim. Acta XXI 15o6, 1938.
Voir aussi thèse Hess, Mulhouse, Paris, 1937.

les sels d'uranyle conduit tout d'abord à la formation de l'uranate $K_2U_7O_{22}$ qui, par un excès de potasse, se transforme en uranate $K_4U_5O_{17}$. Il nous a semblé intéressant d'étudier, avec notre appareil, l'action de la soude sur le nitrate d'uranyle.

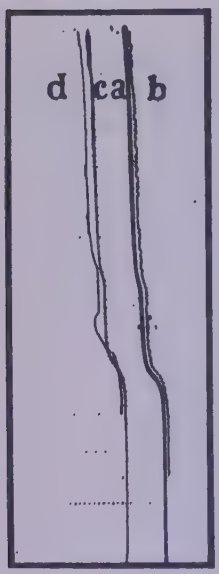


Fig. 23.

L'enregistrement 23 montre 4 courbes qui ont été obtenues en titrant avec l'électrode de verre lo cm^3 de solution de nitrate d'uranyle o,o985-m. par la soude o,3834-n.

On remarque dans chaque cas deux points d'inflexion

Courbe	Durée	1er virage	2me virage
a	15 min.	4,4 cm	6,1
b	3o min.	4,35	5,9
c	2 h.	4,25	5,8
d	15 h.	4,o	5,6

Les courbes a,b et c concordent suffisamment. Les moyennes lues sont respectivement 4,33 et 5,93. On en déduit pour le rapport $UO_2(NO_3)_2$: NaOH.

1er virage:

$$1\ UO_2(NO_3)_2 : 1{,}67\ NaOH,$$

soit sensiblement

$$3\ UO_2(NO_3)_2 : 5\ NaOH.$$

2me virage:

$$1\ UO_2(NO_3)_2 : 2{,}29\ NaOH,$$

soit sensiblement

$$7\ UO_2(NO_3)_2 : 16\ NaOH.$$

Notons que ce dernier rapport correspond à la réaction déjà signalée par Flatt et Hess.

$$7\ UO_2(NO_3)_2 + 16\ NaOH \rightarrow Na_2U_7O_{22} + 14\ NaNO_3 + 8\ H_2O.$$

La courbe d présente sur le second palier un point où semble s'amorcer une transformation qui libère de l'acide. Par ailleurs il est étonnant de constater que le second point d'inflexion se trouve à une abscisse bien inférieure à celle des courbes a, b et c. Un enregistrement correspondant à un essai d'une durée de trois jours montre la même allure.

Ces expériences sur les sels d'uranyle montrent bien que notre appareil peut servir non seulement à l'analyse, mais aussi comme instrument de recherche.

B. Conductométrie.

Le dispositif de titrage conductométrique décrit au § 7 a été employé pour titrer l'acide chlorhydrique par la soude.

Nous montrons sur la figure 24 deux courbes obtenues dans des conditions identiques; la première avec un courant alternatif de 5o périodes, la seconde avec un courant de 2ooo périodes. On voit que les branches de la courbe obtenues à la fréquence 2ooo s'éloignent moins de la droite que celles correspondant à l'essai fait avec 5o périodes. Pourtant dans les deux cas le point d'équivalence peut être saisi avec précision.

L'épreuve No. 25 donne le dosage de 7,o1 cm^3 de HCl o,1o9o1-n. dilués avec 15o cm^3 d'eau distillée, par une soude o,1328-n.

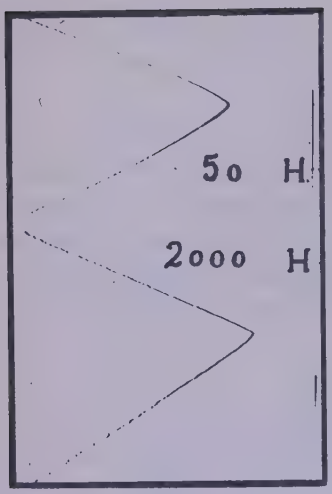


Fig. 24.

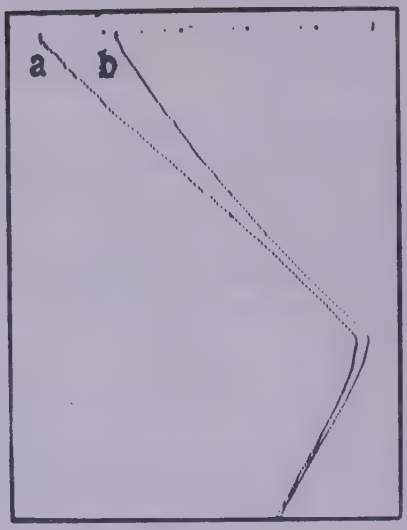


Fig. 25.

Facteur de burette r = 1,o87.

Abscisses des points de virage (Fig. 25.)

Courbe a 5o hertz 5,35 cm
b 2ooo hertz 5,37 cm
moyenne 5,36 cm,
soient 5,83 cm^3.

Avec les titres, on calcule qu'il faut 5,76 cm^3 de soude pour atteindre la neutralisation.

Après le point anguleux aigu correspondant à l'acide chlorhydrique, on aperçoit une faible brisure qui provient du gaz carbonique dissous dans l'eau distillée utilisée.

Nous avons appliqué la conductométrie à l'étude de la pré-

cipitation des sels d'uranyle par la soude. Les enregistrements ne montrent aucune brisure nette dans le domaine que nous avons ainsi étudié. Il fallait s'y attendre, car on opère dans un domaine de pH voisin de la neutralité.

A cette occasion nous avons fait une observation intéressante. Quand on utilise le courant de 5o périodes, l'uranate formé colle à la paroi du récipient, mais en opérant avec 2ooo périodes, nous obtenons un précipité laiteux qui reste en suspension, et, pour cette raison, doit pouvoir se mettre plus facilement en équilibre avec la solution. Cet exemple montre que l'emploi de fréquence de plusieurs milliers de hertz peut présenter de réels avantages sur le courant de 5o hertz.

—

§ 11
Oxydimétrie.

Titrage au permanganate.

La solution de permanganate ne doit évidemment pas entrer en contact avec le mercure. On sépare ces deux liquides dans la burette par une couche de un ou deux cm de chlorobenzène qui, purifié par distillation, n'altère pas le permanganate, même après un contact de 8 jours.

Nous avons titré une solution de chlorure de fer (II) en milieu sulfurique (fig. 26). L'opération a a duré 17 minutes, l'autre 18 heures.

Les abscisses sont pour a 5,9o cm, soit 6,42 cm^3,
pour b 5,88 cm, soit 6,4o cm^3
de permanganate n/1o. Le titrage d'une prise égale par le

procédé courant a exigé 6,37 cm^3 de cette même solution de permanganate.

On sait qu'on peut doser très exactement les sels d'uranium (IV) par le permanganate. Au point d'équivalence, la coloration passe du jaune pâle au rose. En effectuant un tel dosage (fig. 27) dans l'automate en 17 minutes,(a), nous avons vu le potentiel d'oxydation du permanganate s'établir presque dès le début, bien que la solution soit restée vert-jaune. La même opération effectuée en 18 heures nous a donné une courbe où l'on voit qu'après chaque

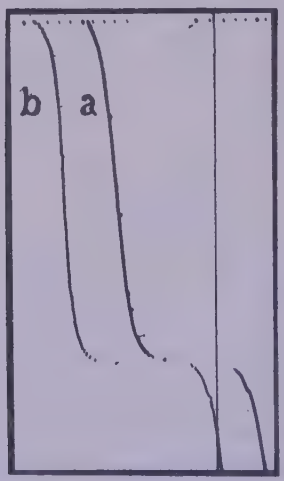


Fig. 26.

addition de permanganate, le potentiel d'oxydation prend tout d'abord une valeur anormalement élevée et n'atteint sa valeur définitive qu'après un intervalle relativement long. (courbe b)

Signalons à cette occasion les travaux de Vogels (voir § 1)

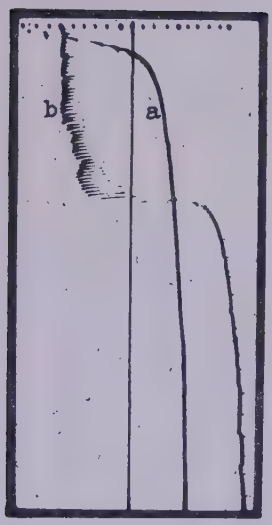


Fig. 27.

dans lesquels des constatations analogues ont été faites à propos de l'action de l'acide arsénieux sur le chlorate.

Titrage par le thiosulfate.

Une série de dosages par le thiosulfate figure ci-après (fig. 28). La courbe a représente le dosage de l'iode en milieu neutre, la courbe b le dosage de la même quantité d'iode en milieu acide.

a lu 7,77 cm, soit 8,45 cm^3
b lu 7,75 cm, soit 8,43 cm^3
Théorie 8,42 cm^3.

c est l'enregistrement du dosage iodométrique habituel

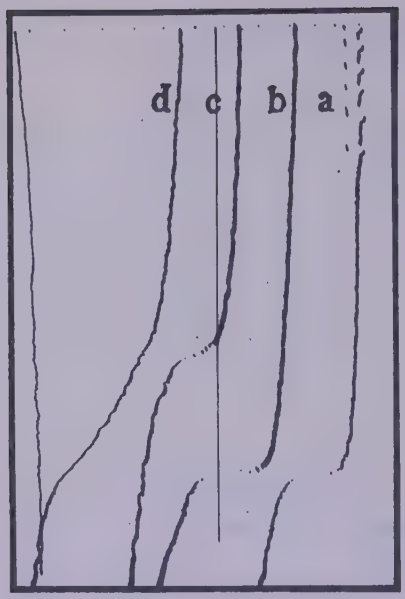


Fig. 28.

du cuivre en présence d'acide sulfurique

lu 5,7o cm, soit 6,2o cm^3,
théorie 6,18 cm^3.

En opérant en présence de sulfocyanure selon Bruhns *, on a obtenu la courbe d qui est inemployable.

—

§ 12
Argentométrie.

Les dosages potentiométriques des halogénures par pré-

---

* Bruhns G., Zentralblatt f. Zuckerind. 1917, 732, Chem.-Ztg. 42, 3o1 (1918).

cipitation au moyen de nitrate d'argent comptent parmi les plus anciens de l'analyse électrométrique. De nombreux auteurs ont obtenu d'excellents résultats. Il s'imposait donc de faire également une série d'essais dans ce domaine.

L'appareil automatique présente l'avantage d'enregistrer la courbe de potentiel toute entière. On peut donc en tirer non seulement des résultats analytiques, mais aussi de précieux renseignements sur la marche de la réaction.

L'action du cation Ag sur les halogénures paraît particulièrement simple. On sait, en outre, que la réversibilité de l'électrode d'argent est très bien établie. C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étendre nos essais à des questions annexes.

Nous avons préparé nos solutions titrées avec les produits les plus purs du commerce et saisi cette occasion pour voir quelle précision on peut atteindre en déterminant les facteurs de ces solutions par différentes méthodes.

Solution	Normalité	Méthode d'analyse utilisée.
$AgNO_3$	o,1o24	Pesée directe du sel laissé 2o jours sur P_2O_5.
	o,1o196	Dosage gravimétrique à l'état d'AgCl.
	o,1o195	Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque
KCl	o,o6849	Evaporation à sec et séchage à 47o°.
	o,o685o	Dosage du Cl' à l'état de AgCl.
	o,o6861	Dosage du K^+ à l'état de $KClO_4$.
KBr	o,o58oo	Evaporation à sec et séchage à 47o°.
	o,o58o9	Dosage du Br' à l'état de AgBr.
	o,o5819	Dosage du K^+ à l'état de $KClO_4$.
KI	o,o5415	Dosage du I' à l'état de AgI.
	o,o5427	Dosage du K^+ à l'état de $KClO_4$ après avoir transformé le KI en KCl[4].

L'électrode indicatrice est une lame d'argent lisse. Conformément aux indications de Clark *, nous avons constaté que, pour obtenir des courbes reproductibles aux environs du point de départ, il fallait faire, avec cette électrode, deux ou trois dosages préliminaires de l'halogénure en question et surtout limiter le nettoyage au rinçage à l'eau. On ne nettoiera l'électrode au sable, à l'acide nitrique où au cyanure qu'au moment de passer au dosage d'autres halogènures.

Comme on l'a fait pour le permanganate, on sépare dans la burette la solution de nitrate d'argent et le mercure par une couche de chlorobenzène. Le produit "Chlorbenzol C.A.F. Kahlbaum" a été distillé entre 126,5 et 128° en sacrifiant une grande tête et une grande queue. Dans cet appareil l'eau passe à 98,3°.

Nous présentons deux dosages de chacun des trois halogénures, faits à deux vitesses différentes, 1/4 heure (a) et 15 heures (b). Le volume de la solution était de 165 cm^3. Elle contenait 1o cm^3 d'acide sulfurique 2-n.

Facteur de la burette

$$r = 1,087$$

Les halogénures d'argent ont les solubilités suivantes**:

AgCl	$1,1.10^{-5}$	Mol.-gr./l.
AgBr	$5,9.10^{-7}$	
AgI	$1,3.10^{-8}$	

---

* W. Clark, J. Chem. Soc. London, 1926, 756.

** F.P.Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie (1923) I page 21.

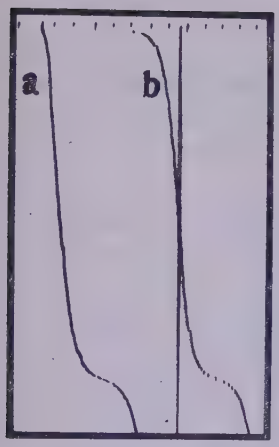


Fig. 29.

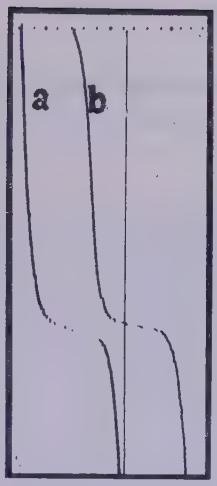


Fig. 3o.

Fig. 31.

Chlorure (fig. 29)		Bromure (fig.3o)		Jodure (fig.31)	
a	6,2o cm	a	5,28 cm	a	4,88 cm
b	6,o3 cm	b	5,16 cm	b	4,83 cm
Théorie	6,18 cm	théorie	5,24 cm	thérie	4,86 cm

Il en résulte que le nitrate d'argent précipite, dans une solution renfermant les trois halogénures, successivement l'iodure, le bromure et enfin le chlorure. Le titrage potentiométrique d'une telle solution donne une courbe présentant 3 paliers qui correspondent aux trois halogénures.

* Plusieurs auteurs admettent que la longueur du palier est proportionnelle à la quantité d'halogénure correspondant. Mais on sait aussi que la précision de ces dosages

---

* E. Müller, Elektrometrische Massanalyse.

laisse à désirer, surtout quand on veut doser le bromure à côté de beaucoup de chlorure. *

Notre appareil automatique se prête particulièrement bien à l'étude de problèmes de ce genre.

Fig. 32.

Nous donnons tout d'abord un enregistrement de dosages des trois halogenures employés dans un rapport moléculaire de 1:1:1 environ. (fig. 32). Pour obtenir la courbe a, on a d abord dosé une prise d'iodure seule. Puis, quand le virage a été dépassé, on a introduit la prise de bromure. Enfin on a introduit la prise de chlorure

---

* E. Müller, l.c.

quand le bromure a été précipité. L'opération entière a duré 3 1/2 heures.

La courbe b représente l'analyse de la solution qui renferme dès le début ces mêmes quantités d'halogénures. Le titrage a aussi été fait en 3 1/2 heures.

Finalement on a refait la même opération en 19 heures (courbe c).

Remarquons tout d'abord que le dosage de l'halogène total est toujours précis. Le dosage de l'iodure à côté des bromure et chlorure est, à ces concentrations relatives tout au moins, suffisamment précis. Il y a toutefois intérêt à titrer très lentement (19 heures), le point d'inflexion étant mieux marqué sur la courbe c que sur b.

Quant au dosage du bromure, on voit sur b un déplacement notable du deuxième point d'inflexion de sorte que le palier du bromure devient nettement trop long. En titrant très lentement, ce défaut diminue sensiblement.

Nous attribuons à cette constatation une importance particulière. Pour expliquer ce décalage, on aurait pu invoquer la formation de cristaux mixtes de AgBr contenant du AgCl en équilibre avec la solution. Il entrerait alors d'autant plus de AgCl dans le réseau du AgBr que le rapport Cl:Br est plus grand dans le liquide. Comme ce rapport augmente au cours de la précipitation, les premières fractions précipitées sont bien plus pauvres en AgCl que les dernières. Ces premières fractions s'enrichiraient en AgCl au dépens de la solution au fur et à mesure que le titrage avance. Cet enrichissement serait d'autant plus notable que l'opération est plus lente. Si cette hypothèse est exacte, on doit s'attendre

à ce que ce décalage augmente avec la durée de l'opération.

Le fait qu'il diminue, au contraire, montre bien que la cause du décalage n'est pas la formation de cristaux mixtes en équilibre avec la solution.

L'interprétation suivante s'accorde mieux avec les faits. Chaque goutte de nitrate d'argent précipite aux alentours du point de chute tout le bromure et une certaine quantité de chlorure. Ce précipité n'est pas en équilibre avec la solution toute entière. Petit à petit le bromure resté en solution décompose le AgCl et rétablit l'équilibre. Le précipité s'appauvrit donc en AgCl. Cet échange est lent et sera d'autant plus complet que la durée de l'opération est plus grande.

Fig. 33.

Cet effet de décalage est surtout prononcé quand le rapport initial Cl:Br est grand. La figure 33 a été obtenue en titrant une quantité constante de bromure en présence de quantités croissantes de chlorure.

Courbe a	Br:Cl	=	1 : 0
b			1 : 1
c			1 : 3
d			1 : 1o
e			1 : 5o

On voit d'abord, bien en accord avec la théorie, que le palier du chlorure se rapproche de celui du bromure quand la proportion de Cl' augmente. La courbe e ne montre même plus de point d'inflexion. Mais surtout, on constate que plus le rapport Cl:Br est grand, plus le palier du bromure s'allonge.

Dans la littérature, on prétend * améliorer le dosage du bromure à côté du chlorure par addition de nitrate de baryum. Les courbes de la figure 34 sont obtenues en titrant 1 Br' et 2 Cl' environ, toujours à la même dilution.

Courbe a Br' seul, puis Cl'. Présence de 1o cm^3 de HNO_3 2n.

b Br' et Cl' sont mélangés dès le début. On titre en présence de 1o cm^3 HNO_3 2 n.

c Idem, mais on remplace l'acide nitrique par o,o5 g de nitrate de baryum.

d Idem, en présence de o,5 g Ba (NO_3) 2

e " " " " 5,o g Ba (NO_3) 2

f " " " " 7,5 g Ba (NO_3) 2

---

* E. Müller, L.C.

Fig. 34.

On peut déduire de ces courbes qu'aux conditions de l'expérience, l'addition d'acide nitrique est aussi efficace que celle de nitrate de baryum employé en quantité suffisante (au moins o,5 g). Seule la courbe c montre un résultat pour le Br' nettement trop fort.

Enfin on a titré le cyanure de potassium dans les conditions suivantes:

Courbes a KCN en présence du tampon borax - acide borique.
b KCN seul.
c KCN en présence d'acide acétique.
d KCN en présence d'acide sulfurique.

Les courbes a et b présentent deux paliers correspondant aux réactions

$$2\ CN' + Ag^{+} \rightarrow Ag(CN)'_2$$
$$2\ CN' + 2\ Ag^{+} \rightarrow 2\ AgCN.$$

Nous avons remarqué au cours de l'opération b que le précipité finalement obtenu est brun et que le second saut de potentiel est très faible. Ceci est dû au fait que notre cyanure, préparé en distillant de l'acide cyanhydrique anhydre dans une solution de soude caustique exempte de carbonate et de chlorure, contenait plus de 1 NaOH pour 1 cyanure. C'est pourquoi on a titré en a en présence d'un tampon.

Le titrage en milieu acétique fait disparaître le premier saut de potentiel. Ce résultat était à prévoir.

Il est intéressant de constater que le titrage en milieu fortement sulfurique fournit une courbe sans saut de potentiel marqué. La faible dissociation de l'acide cyanhydrique en est la cause.

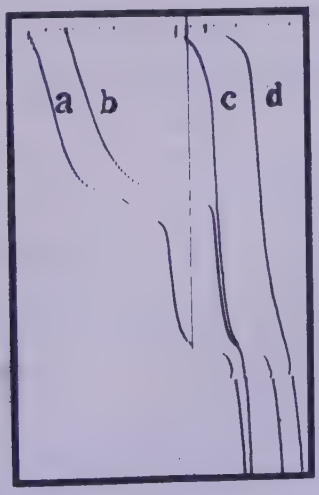


Fig. 35.

R E S U M E

1). Dans ce travail on expose un nouveau principe d'appareillage pour le titrage automatique qui fournit par enregistrements photographiques des courbes de titrages par potentiométrie et conductométrie.

2). On décrit la réalisation d'un tel appareil qui permet des titrages à des vitesses allant de 1/4 heure à plusieurs jours.

3). L'instrument de mesure électrique (potentiomètre à tube) exigeant des sources électriques à potentiel stable, on a expérimenté les différents procédés de stabilisation que l'industrie met sur le marché.

4). Pour les titrages rapides, on obtient de bons résultats avec des accumulateurs; pour les titrages lents, on redresse le courant du réseau urbain et le stabilise au moyen de tubes à décharges.

5). Un certain nombre de titrages acidimétriques ont été faits, en se servant de l'électrode à quinhydrone, puis des électrodes d'antimoine et de verre.

Pour les titrages lents, seule l'électrode de verre a donné satisfaction.

6). Le titrage des sels d'uranyle par la soude a révélé les réactions suivantes:

$$3\ UO_2^{\cdot\cdot} + 5\ OH' \rightarrow (\ (UO_2)_3\ (OH)_5\ )^{\cdot}$$

$$7\ UO_2^{\cdot\cdot} + 2\ Na^{\cdot} + 16\ OH' \rightarrow Na_2U_7O_{22} + 8\ H_2O$$

dont la première est inédite.

7). En conductométrie, le dosage du HCl par NaOH a été étudié à des fréquences de 5o et 2ooo périodes.

8). Différents dosages oxydimétriques ont été effectués. En titrant des sels d'Uranium(IV) par le permanganate,

on a vu que le potentiel de l'électrode indicatrice ne s'établit que lentement , quoique la solution se décolore immédiatement .

9). En argentométrie , on a étudié la précipitation des halogénures Cl', Br' et I' seuls et en mélanges ; en particulier , le dosage du bromure en présence du chlorure a fait l'objet d'essais plus étendus.

10). L'allure des courbes de titrage du cyanure par le nitrate d'argent dépend fortement du PH; la formation du complexe ($Ag(CN)_2$)' n'est visible qu'en milieu neutre ou alcalin . En milieu fortement acide , il n'apparait plus aucun saut de potentiel.

Table de matières.

		Page
Introduction		
Chapitre I		1
§ 1	Bibliographie	1
§ 2	Nouveau principe d' appareil automatique Application de ce principe	3
§ 3	Partie mécanique	4
§ 4	Dispositif optique	14
§ 5	Instruments électriques	16
§ 6	Sources d'alimentation du potentiomètre	2o
§ 7	Appareillage de conductométrie	29
§ 8	Règlage et mise au point de l'appareil	3o
§ 9	Mode opératoire	31
Chapitre II		34
§ 1o	Acidimétrie	
	A) Potentiométrie	34
	B) Conductométrie	4o
§ 11	Oxydimétrie	
	A) Permanganate	42
	B) Thiosulfate	44
§ 12	Argentométrie	45
Résumé		55

Curriculum vitae.

Je suis né le 11 mars 1915 à Bâle. J'ai fréquenté de 1921 à 1932 le Lycée de Mulhouse et passé en 1931 et 1932 les 2 parties du baccalauréat (séries A et mathématiques élémentaires) à l'Université de Strasbourg.

De 1932 à 1936 j'ai étudié la Chimie à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse (France) et obtenu là le Diplôme d'ingénieur-chimiste E.C.M.

J'ai ensuite été assistant, à Mulhouse, au laboratoire de M. le professeur Perret, puis au laboratoire de chimie minérale et analytique de M. le professeur Flatt. Sous sa direction j'ai travaillé à cette thèse d'abord à Mulhouse, et, depuis l'automne 1939, à l'Institut de Chimie de l'Université de Berne. Ces recherches ont été très souvent interrompues par des périodes de service militaire.